

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-199919

(43)Date of publication of application : 18.07.2000

(51)Int.Cl.

G02F 1/35

(21)Application number : 10-377260

(71)Applicant : AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL
SHU GOCHIN
HONMA ITARU

(22)Date of filing : 28.12.1998

(72)Inventor : SHU GOCHIN
HONMA ITARU

(54) J-ASSOCIATED THIN FILM HAVING HIGH NONLINEAR COEFFICIENT OF THIRD ORDER LIGHT, OPTICAL DEVICE USING THE SAME AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain stable thin films of J-associated products by doping a silica matrix with cyanine dyes.

SOLUTION: A mixture sol soln. consisting of cyanine dyes, alkylsilicate and solvent is prepared and gelled, by vaporizing the solvent by a spin casting method to form stable thin films of J-associated product in silica glass. The substrate used for spin casting is a quartz, glass, transparent metal oxide, silicon or the like, and the J-associated product can be used as it is as a device. For the transparent metal oxide, for example, tin oxide and indium oxide can be used. Although the substrate may be thick, it is preferably a thin film. When a silica film is formed from the mixture sol soln., the cyanine dyes aggregate to produce a J-associated product by vaporizing EtOH at high-speed rotation, and also condensation polymn. of TEOS is performed at a time to form the silica matrix. Thus, finally, stable thin films of J-associated product are formed.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 03.02.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3032805

[Date of registration] 18.02.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-199919

(P2000-199919A)

(43) 公開日 平成12年7月18日 (2000. 7. 18)

(51) Int.Cl.⁷

G 0 2 F 1/35

識別記号

5 0 4

F I

G 0 2 F 1/35

テラート (参考)

5 0 4

2 K 0 0 2

審査請求 有 請求項の数 5 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平10-377260

(22) 出願日 平成10年12月28日 (1998. 12. 28)

(71) 出願人 000001144

工業技術院長

東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

(74) 上記1名の指定代理人 220000356

工業技術院電子技術総合研究所長

(71) 出願人 599009477

周 豪慎

茨城県つくば市梅園1丁目1番4 工業技術院電子技術総合研究所内

(71) 出願人 598134215

本間 格

茨城県つくば市梅園1丁目1番4 工業技術院電子技術総合研究所内

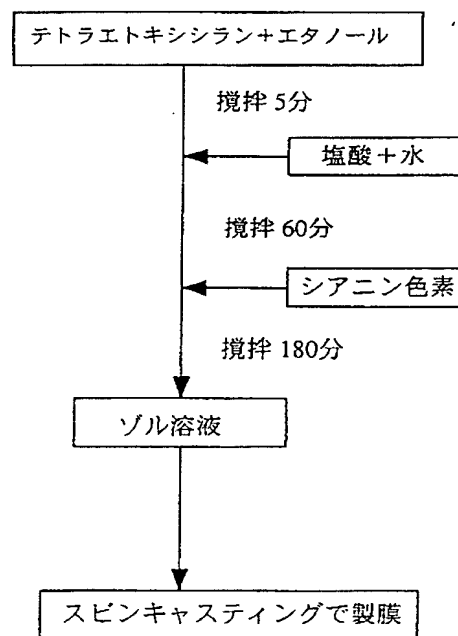
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高い第三次光非線形係数を有するJ会合体薄膜、それを用いた光学素子及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 極めて簡単なゾルゲル法によりシリカなどマトリックス中に高密度に室温で安定なJ会合体を均一にドーピングし、究めて高い第三次光非線形係数($\chi^{(3)}$)を有する薄膜の開発することにより光情報処理、演算、記録に基づくフォトニクス領域で利用できるデバイスに利用する。

【解決手段】 マトリックスとしてシリカガラス (SiO_2) が、またJ会合体の色素としてシアニン色素化合物がナノレベルで複合した有機・無機複合薄膜をゾルゲル法で作成する。膜はテトラエトキシオルソシリケート (TEOS) を反応前駆体として用い、シアニン色素化合物を加えて、酸性条件で、加水分解反応で、シアニン色素/シリカのゾル溶液を調製し、基板上にスピncasting法により安定なJ会合体/シリカ薄膜を形成させた。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 シリカガラスとシアニン色素化合物からなり、シアニン色素化合物がナノレベルでシリカガラス中で複合しているシアニン色素化合物の J 会合体。

【請求項 2】 絶対値 $\sim 3.5 \times 10^{-6}$ esu の高い第三次光非線形係数 $\chi^{(3)}$ を有する請求項 1 記載のシアニン色素化合物の J 会合体。

【請求項 3】 基板上に シアニン色素化合物の J 会合体を有する光学素子。

【請求項 4】 基板が石英、ガラス、シリコン、金属、透明な金属酸化物のいずれかである請求項 3 記載の光学素子。

【請求項 5】 基板が酸化スズ、酸化インジウム、のいずれかである請求項 3 記載の光学素子。

【請求項 6】 ケイ酸アルキルと溶剤とシアニン色素化合物からなるゾル溶液を調整し、基板上にゾル溶液を滴下し、基板を高速回転させ、溶剤を蒸発させることによりゲル化させ、基板上にシアニン色素化合物の J 会合体を形成する方法。

【請求項 7】 溶剤がエチルアルコールである請求項 6 記載の J 会合体を形成する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は超高速光スイッチ、光ファイバ、光双安定性メモリなど光情報処理領域のフォトニクスデバイスに使える光非線形材料、それを用いた光学素子及びその製造方法に関する。より詳しくは、フォトニクスデバイスに繋ぐ安定な高い第三次光非線形係数を有する J 会合体薄膜、それを用いた光学素子、及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】現在メソスコピック系非線形光学材料として幾つかの有望な材料が知られているが、それらの一つにシアニン色素がある。シアニン色素は窒素原子を持つ複素環構造をメチン鎖で連結した構造の化学物質の総称であり、銀塩写真技術やフォトレジスト技術における増感剤として、これまで重要な役割を担ってきた長い歴史がある。近年シアニン色素分子の凝集状態の一形態で

ある J 会合体が非常に大きな三次の非線形感受率を持つメソスコピック系であることが発見された。そこで、その非線形光学特性に基づく光情報処理用非線形光学素子への応用の期待が高まっている。非線形光学材料としての実用シアニン色素 J 会合体材料は単にその非線形光学特性を有するだけでなく、(1) 物性測定やデバイス作製における取り扱いの容易さから材料形態が薄膜であること、(2) J 会合体が高密度に含まれていること、

(3) 合成が簡便であること、そして(4) J 会合体が安定に存在することが要求される。これまでに、シアニン色素 J 会合体の材料形態は、溶液、LB膜、結晶、ポリマー分散膜等、が知られている。しかし、上述の各材料形態の各々について長所と短所があり、4つの条件を十分に満たす理想的な材料形態が現在も模索されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】これまで J 会合体の薄膜として使われてきた LB 法より製造される J 会合体の薄膜は Langmuir-Blodgett の製造方法が複雑であるため、安定な薄膜が得られていない。また、光非線形係数も低いために、実用の段階にいたるには困難な状況がある。本発明で解決しようとする課題は簡単な作成プロセスを用いて、より安定な J 会合体の薄膜を作成することにある。また、優れた高い第三次光非線形係数を有する。これらの J 会合体の薄膜でフォトニクスデバイス化を図る。本発明は簡便な作成プロセスを用い、ナノレベルで高い第三次光非線形係数を有する J 会合体の薄膜の合成する新手法、及び高い第三次光非線形係数を持つ安定な薄膜に関するものである。本発明においてナノレベルとは、10⁻⁹m つまりナノメートル単位の制御を行うと言う意味である。

【0004】

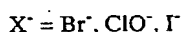
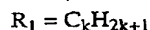
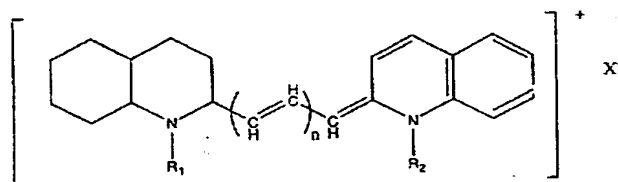
【課題を解決するための手段】シアニン色素をシリカマトリックス中にドーブすることにより、安定な J 会合体の薄膜を得ることができた。本発明で用いられるシアニン色素は、

【0005】一般式

【化 1】

3

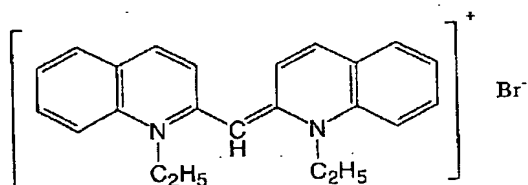
4



(式中、 R_1 、 R_2 はアルキル基を表し、 X は Br^- 、 ClO_4^- 、 I^- を表し、 k 、 m 、 n 、は正数を表す。)で示されるシアニン色素であり、より具体的には

【0006】

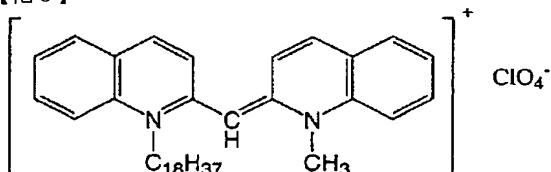
【化2】



で表される色素化合物 1

【0007】

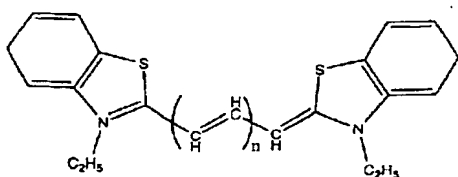
【化3】



で表される色素化合物 2

【0008】

【化4】



で表される色素化合物 3 等が用いられる。本発明で用いられる溶剤は、メチルアルコール、エチルアルコール、1-プロピルアルコール等があり、エチルアルコールが好ましく用いられる。本発明で用いられるケイ酸アルキルは、テトラエトキシシラン $Si(OCH_2CH_3)_4$ 、テ

トラメトキシシラン $Si(OCH_3)_4$ 、テトラブトキシシラン $Si(OC_4H_9)_4$ 等がある。

【0009】具体的には、シアニン色素とケイ酸アルキルと溶剤からなる混合ゾル溶液を調整し、スピニング法により、溶剤を蒸発させ、ゲル化させ、シリカガラス中に安定なJ会合体の薄膜を形成させる。スピニングで用いる基板は、石英、ガラス、透明金属酸化物、シリコン、金などの金属、等であり、J会合体をそのまま素子として用いることができる。透明酸化金属としては、酸化スズ、酸化インジウム等がある。また、基板は厚くても良いが薄膜であることが望ましい。混合ゾル溶液からシリカ膜形成する時に、高速の回転でEtOHの蒸発することにより、シアニン色素が凝集し、J会合体になり、同時にTEOSの縮重合反応が行われ、シリカマトリックスが形成され、最終的に安定なJ会合体の薄膜を形成する。

30 【実施の形態】本発明の実施の形態は以下の通りである。

(1) シリカガラスとシアニン色素化合物からなり、シアニン色素化合物がナノレベルでシリカガラス中で複合しているシアニン色素化合物のJ会合体。

(2) 絶対値 $\sim 3.5 \times 10^{-5}$ esuの高い第三次光非線形係数 $\chi^{(3)}$ を有する上記1記載のシアニン色素化合物のJ会合体。

(3) 基板上にシアニン色素化合物のJ会合体を有する光学素子。

40 (4) 基板が石英、ガラス、シリコン、金属、透明な金属酸化物のいずれかである上記3記載の光学素子。

(5) 基板が酸化スズ、酸化インジウムのいずれかである上記3記載の光学素子。

(6) ケイ酸アルキルと溶剤とシアニン色素化合物からなるゾル溶液を調整し、基板上にゾル溶液を滴下し、基板を高速回転させ、溶剤を蒸発させることによりゲル化させ、基板上にシアニン色素化合物のJ会合体を形成する方法。

(7) 溶剤がエチルアルコールである上記6記載のJ会合体を形成する方法。

【0010】

【実施例】J会合体薄膜の作成

シリカガラスとシアニン色素化合物からなり、シアニン色素化合物がナノレベルでシリカガラス中で複合しているシアニン色素化合物のJ会合体は図1に示した手順で行った。

(1)テトラエトキシオルソシリケート (TEOS) 0.25mlとエタノール(EtOH)5mlを10分間に攪拌し、(2)その溶液に0.14Nの少量の希塩酸を0.0725ml加え、1時間攪拌した。(3)さらに、シアニン色素を加えて、3時間攪拌し、ゾル溶液を調製した。次に、図2に示すように、ゾル溶液を石英基板上に適量滴下し、基板を高速回転することにより、石英基板上にシアニン色素J会合体ドーブしたシリカ薄膜を形成させた(スピンキャスト法)。形成した膜は極めて薄い、厚みは約150nmである。この方法で得られたシアニン色素1のJ会合体薄膜は、同じLB法で作られたJ会合体より安定である。図3に示したのはこの方法で合成したシアニン色素1のJ会合体薄膜のJ-Bandの室温空気中の経時変化である。膜のキャラクタリゼーションは主に紫外可視吸収スペクトル法(日立U-400)により行った。さらに、パルス幅180フェムト秒の超短パルス幅のレーザービームを1kHzで繰り返し発振するレーザー装置を用い、Z-scan法により、液体窒素により冷却しながら真空中における膜の非線形光学特性を測定した。

【0011】J会合体薄膜の制御

ゾル溶液は赤色であり、色素ドーブシリカガラス膜は紫色である。膜の色の変化はスピンキャスト法過程の回転過程中に起こり、この回転過程での色の変化がJ会合体の形成を示す。図4は色素化合物1のゾル溶液とシリカガラス膜の吸収スペクトルを示す。図5は色素化合物2のゾル溶液とシリカガラス膜の吸収スペクトルを示す。各スペクトル強度はスペクトル間の比較のために330nmのキノリン環の吸収バンドにより規格化され、吸光係数を示す。図4において、ゾル溶液のスペクトルの波長495nmと528nmのところに単量体由来の吸収ピークがあり、ゾル溶液のスペクトルは赤色溶液であることを示している。このゾル溶液のスペクトルには会合体の形成を示すピークが全く現れず、ゾル溶液中で色素分子が会合体を形成しないことを示している。一方、色素ドーブシリカ膜のスペクトルにおいて、キノリン環と単量体の吸収ピークとともに波長576nmのところにJ会合体由来の先鋭なピークが現れ、シリカ膜は紫色を呈する。図5についても、同様のことが言える。さらに、図6に示すようにシリカガラス膜中のシアニン色素化合物1のJ会合体形成効率はスピンコーターの回転速度とゾル溶液中の色素濃度に依存することがわかった。即ち、スピンコーターの回転速度が速いほどJ会合体は形成されやすく、また図8のようにゾル溶液中の色素の濃度が濃いほどJ会合体は形成されやすい。シアニン色素化合物2につい

ても、図7及び図9に示すように、シアニン色素化合物1と同様の結果を得ている。スピンキャスト法による膜作製におけるゾル溶液からシリカガラス膜形成に至る過程において、主に(1)EtOHの蒸発、(2)色素の凝集、(3)TEOSの縮重合反応の3反応が競合すると考えられ、これらの反応の優劣はゾル溶液の濃度、温度、溶液のpH等に依存し、最終的に生じるシリカ膜中の色素の会合状態が異なると考えられる。

【0012】光非線形係数の評価

パルス幅180フェムト秒の超短パルス幅のレーザービームを1kHzで繰り返し発振するレーザー装置を用い、Z-scan法により、液体窒素により冷却しながら真空中における膜の非線形光学特性を測定した。図10は波長577nmにおけるZに対する透過率の変化を示す。同様にJ会合体吸収バンド付近の波長で数点透過率変化を測定した。得られたデータから $\chi^{(3)}$ の絶対値を見積もり、吸収スペクトルと共にプロットしたものが図11である。J会合体吸収ピーク付近の波長577nmでの $\chi^{(3)}$ の絶対値は 5×10^{-7} esuという極めて高い値が得られた。この値はシリカガラスとシアニン色素とで構成される色素ドーブシリカガラス膜の値である。そこで、膜中の色素の体積比から色素の正味の $\chi^{(3)}$ の絶対値を見積もると、 $\chi^{(3)}$ の絶対値は 3.5×10^{-6} esuとなる

【0013】

【発明の効果】これまで、シアニン色素のJ会合体を形成させる方法として様々な方法が考案されているが、実用的材料として用いることが可能な材料形態は極めて少ない。我々の発明したシアニン色素ドーブシリカガラス薄膜の製造方法は極めて簡便な方法であるばかりでなく、この合成方法によってシアニン色素分子のJ会合体を高密度にシリカ膜中に均一に形成させることが可能である。さらに、この膜が持つ三次の非線形感受率の絶対値は 5×10^{-7} esu(真空中)という極めて高い値を有することから、2枚の鏡で非線形材料をはさみこみ、鏡からの反射をフィードバック信号として動作させるファブリ-ペロー共振器構造型素子や、非線形光学効果の逆転現象を利用した排他的論理和回路素子などの実用光素子開発実現への道が大きく開ける。

【図面の簡単な説明】

【図1】J会合体薄膜の作成プロセスの説明図

【図2】J会合体薄膜の作成プロセスのイメージ図

【図3】J会合体薄膜のJ-Bandの経時変化の特性図

【図4】シアニン色素(色素化合物1)とそのJ会合体薄膜の光吸収スペクトル図

【図5】シアニン色素(色素化合物2)とそのJ会合体薄膜の光吸収スペクトル図

【図6】回転速度によりJ会合体薄膜(色素化合物1)の制御の説明図

【図7】回転速度によりJ会合体薄膜(色素化合物2)の制御の説明図

【図8】 濃度によりJ会合体薄膜（色素化合物1）の制御
の説明図

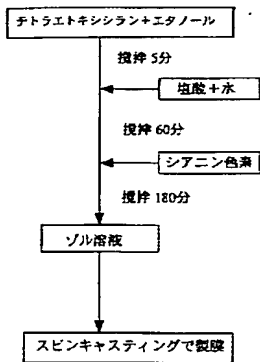
* の説明図

【図10】 波長577nmで測定したZ-scanデータの特性図

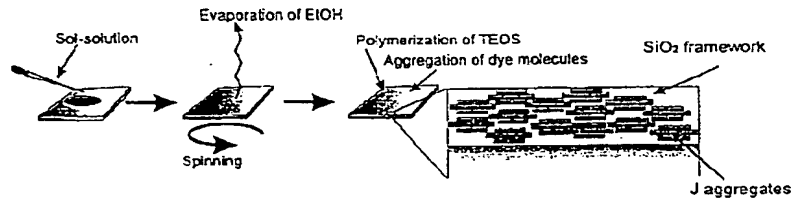
【図9】 濃度によりJ会合体薄膜（色素化合物2）の制御*

【図11】 第三次光非線形係数の波長依存性の特性図

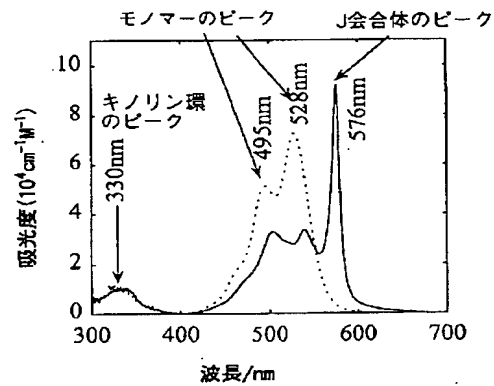
【図1】



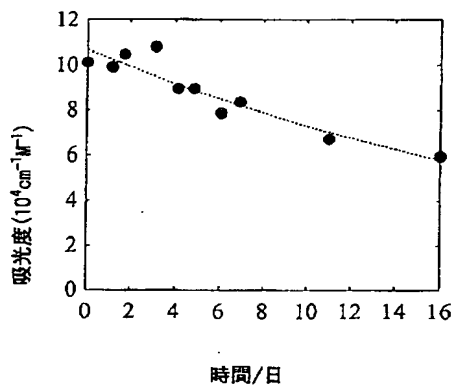
【図2】



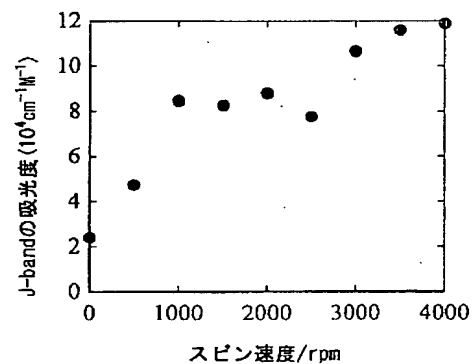
【図4】



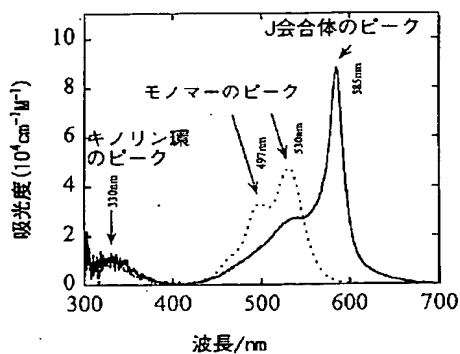
【図3】



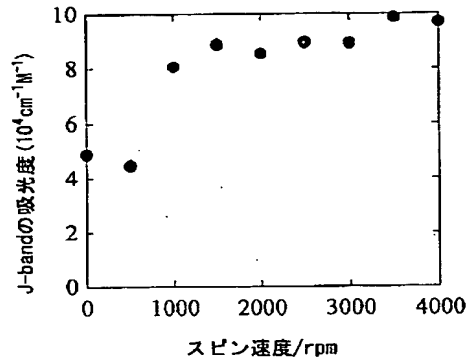
【図6】



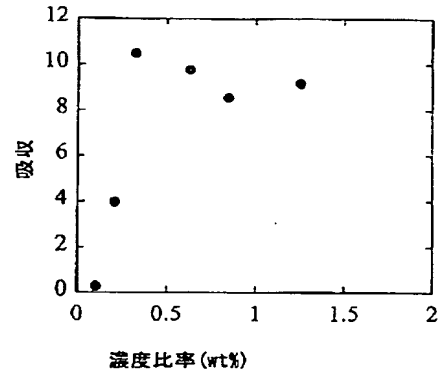
【図5】



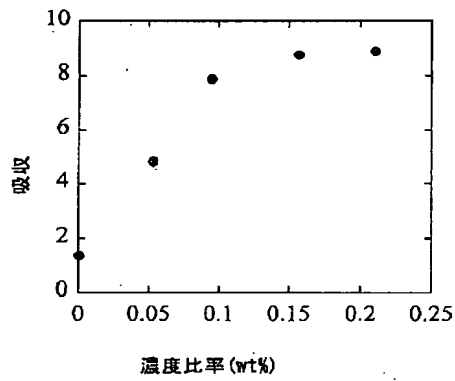
【図7】



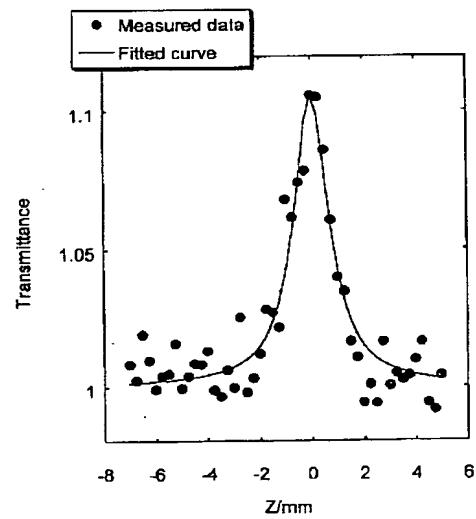
【図8】



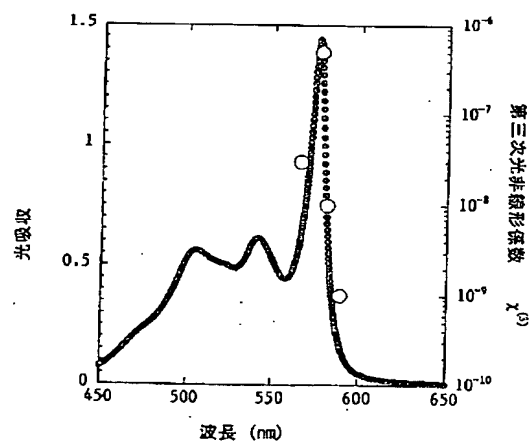
【図9】



【図10】



【図11】



【手続補正書】

【提出日】平成11年11月15日（1999. 11. 15）

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ケイ酸アルキルと溶剤とシアニン色素化合物からなるゾル溶液を調整し、基板上にゾル溶液を滴下し、基板を高速回転させ、溶剤を蒸発させ、ゲル化させることにより基板上に形成したシアニン色素化合物のJ会合体。

【請求項2】 絶対値 $\sim 3.5 \times 10^{-6}$ esuの高い第三次光非線形係数 $\chi^{(3)}$ を有する請求項1記載のシアニン色素化合物のJ会合体。

【請求項3】 基板上に 請求項1に記載されたシアニン色素化合物のJ会合体を有する光学素子。

【請求項4】 基板が石英、ガラス、シリコン、金などの金属、酸化スズ、酸化インジウム等の透明な金属酸化物のいずれかである請求項3記載の光学素子。

【請求項5】 ケイ酸アルキルと溶剤とシアニン色素化合物からなるゾル溶液を調整し、基板上にゾル溶液を滴下し、基板を高速回転させ、溶剤を蒸発させることによりゲル化させ、基板上にシアニン色素化合物のJ会合体を形成する方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0009

【補正方法】変更

【補正内容】

【0009】具体的には、シアニン色素とケイ酸アルキルと溶剤からなる混合ゾル溶液を調整し、スピんキャスト法により、溶剤を蒸発させ、ゲル化させ、シリカガラス中に安定なJ会合体の薄膜を形成させる。スピ *

*ンキャスト法で用いる基板は、石英、ガラス、透明金属酸化物、シリコン、金などの金属、等であり、J会合体をそのまま素子として用いることができる。透明酸化金属としては、酸化スズ、酸化インジウム等がある。また、基板は厚くても良いが薄膜であることが望ましい。混合ゾル溶液からシリカ膜形成する時に、高速の回転でEtOHの蒸発することより、シアニン色素が凝集し、J会合体になり、同時にTEOSの縮重合反応が行われ、シリカマトリックスが形成され、最終的に安定なJ会合体の薄膜を形成する。

【実施の形態】本発明の実施の形態は以下の通りである。

(1) ケイ酸アルキルと溶剤とシアニン色素化合物からなるゾル溶液を調整し、基板上にゾル溶液を滴下し、基板を高速回転させ、溶剤を蒸発させ、ゲル化させることにより基板上に形成したシアニン色素化合物のJ会合体。

(2) 絶対値 $\sim 3.5 \times 10^{-6}$ esuの高い第三次光非線形係数 $\chi^{(3)}$ を有する上記1記載のシアニン色素化合物のJ会合体。

(3) 基板上に上記(1)に記載されたシアニン色素化合物のJ会合体を有する光学素子。

(4) 基板が石英、ガラス、シリコン、金などの金属、透明な金属酸化物のいずれかである上記3記載の光学素子。

(5) 基板が酸化スズ、酸化インジウムのいずれかである上記3記載の光学素子。

(6) ケイ酸アルキルと溶剤とシアニン色素化合物からなるゾル溶液を調整し、基板上にゾル溶液を滴下し、基板を高速回転させ、溶剤を蒸発させることによりゲル化させ、基板上にシアニン色素化合物のJ会合体を形成する方法。

(7) 溶剤がエチルアルコールである上記6記載のJ会合体を形成する方法。

フロントページの続き

(72)発明者 周 豪慎
茨城県つくば市梅園1丁目1番4 工業技術院電子技術総合研究所内

(72)発明者 本間 格
茨城県つくば市梅園1丁目1番4 工業技術院電子技術総合研究所内
Fターム(参考) 2K002 CA15 CA22 CA23 FA08 HA22